

L9 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

AN 1986-292396 [45] WPIDS

DNC C1986-126682

TI Alcoholysis of fatty acid glyceride with lower alkanol - to form fatty acid alkyl ester and glycerol, using solid sodium carbonate and/or bi carbonate as heterogeneous solid catalyst.

DC D23 E17

IN JEROMIN, L; PEUKERT, E; WOLLMANN, G

PA (HENK) HENKEL KGAA

CYC 12

PI DE 3515403 A 19861030 (198645)* 16p

EP 200982 A 19861112 (198646) DE

R: AT BE CH DE FR IT LI NL SE

GB 2174697 A 19861112 (198646)

JP 61254255 A 19861112 (198652) <--

BR 8601882 A 19861230 (198706)

GB 2174697 B 19881221 (198851)

EP 200982 B 19890111 (198903) DE

R: AT BE CH DE FR IT LI NL SE

DE 3661737 G 19890216 (198908)

ADT DE 3515403 A DE 1985-3515403 19850429; EP 200982 A EP 1986-105506 19860421; GB 2174697 A GB 1986-8680 19860410; JP 61254255 A JP

1986-100818

19860430

PRAI DE 1985-3515403 19850429

AN 1986-292396 [45] WPIDS

AB DE 3515403 A UPAB: 19930922

Solid Na₂CO₃ and/or NaHCO₃ is/are used as heterogeneous solid catalysts in the alcoholysis of de-acidified and anhydrous fatty acid glycerides, derived esp. from natural fats and/or oils, with lower monofunctional alcohols, to form fatty acid alkyl esters and glycerol.

The alcoholysis process comprises reacting the deacidified fatty acid glycerides with the lower alkanols at standard pressure and moderately increased temps., esp. at the b.pt. of the alkanol, and sepg. the glycerol released. The novelty consists in using solid Na₂CO₃ and/or NaHCO₃ as heterogeneous solid catalyst and working with anhydrous reactants.

USE/ADVANTAGE - Fatty acid Me esters are useful as starting materials for the prepn. of fatty alcohols, ester sulphates, fatty acid

Copy
In file

alkanolamides and soaps. The process is economical and takes place under mild conditions. The catalysts are sepd. easily from the reaction mixt.

0/0

ABEQ EP 200982 B UPAB: 19930922

The use of solid sodium carbonate and/or sodium hydrogen carbonate as heterogeneous solid catalysts in the transesterification of fatty acid glycerides deacidified to an acid value of at most 1 and anhydrous to a water content of at most 0.8% by weight, more especially from fats and/or oils of natural origin, with substantially anhydrous monofunctional 1-4C alcohols to fatty acid alkyl esters and glycerol.

ABEQ GB 2174697 B UPAB: 19930922

A process for the transesterification of de-acidified and anhydrous fatty acid glycerides, with lower alkanols, as herein defined, to form fatty acid alkylesters and glycerol in which sodium carbonate and/or sodium hydrogen carbonate are used as heterogeneous solid catalysts.

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-254255

(5) Int. Cl. 4

識別記号

厅内整理番号

④公開 昭和61年(1986)11月12日

B 01 J 27/232

C 07 C 67/03

C 11 C 3/10

Z - 7059 - 4 G

6670-4 H

7215-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全 5 頁)

④発明の名称 低級アルカノールによる脂肪酸グリセリドの触媒エステル交換方法

②特 照 昭61-100818

出 昭61(1986)4月30日

優先権主張 ⑫1985年4月29日⑬西ドイツ(D E)⑭P3515403.9

⑦発 明 者 ルツツ・イエロミン ドイツ連邦共和国 4010 ヒルデン、アム・パンズブツシ
ユ 88番

④発 明 者 エーバハルト・ポイカ
ート
ドイツ連邦共和国 4010 ヒルデン、デューラーベーク
15番

(7)発明者 ゲルハルト・ホルマン ドイツ連邦共和国 4000 デュッセルドルフ 1 レツシ
 ングシュトラアセ 10番

⑦出 願 人 ヘンケル・コマンディ
ツトゲゼルシャフト・
アウフ・アクチエン
ドイツ連邦共和国 4000 デュッセルドルフ・ホルトハウ
ゼン、ヘンケルシュトラアセ 67番

⑭代 理 人 弁 理 士 青 山 藤 外 2 名

明 查 查

1. 発明の名称

低級アルカノールによる脂肪酸グリセリドの触媒エステル交換方法

2. 許す請求の範囲

1. 特に天然脂肪および／または油由来の脱酸した無水脂肪酸グリセリドを、低級1価アルコールによって脂肪酸アルキルエステルおよびグリセロールとするエステル交換において使用する、固形炭酸ナトリウムおよび／または炭酸水素ナトリウムから成る不均一触媒。

2. 特に天然脂肪および／または油由来の脱酸した脂肪酸グリセリド出発物質を、低級アルカノールと、常圧または常圧に近い圧力下、適度の高温、好ましくはアルカノールの沸点またはそれに近い温度で反応させ、次いで遊離したグリセロールを分離することを含んで成る、低級アルカノールによる脂肪酸グリセリドの触媒エステル交換方法であって、不均一固形触媒として炭酸ナトリウムおよび／または炭酸水素ナトリウムを使用し、

および使用する反応物質は実質的に無水物である
方法。

3. 固形触媒を、特に反応物質混合物中に分散させた粉末の形、または支持体に担持させた粒状材料、特に固定床触媒の形で使用する特許請求の範囲第2項記録の方法。

4. 酸価が1を越えない、好ましくは0.7を越えない、脱酸した実質的に無水の脂肪酸グリセリドを使用する特許請求の範囲第2項または第3項に記載の方法。

5. 反応混合物中のアルコール：脂肪酸グリセリドの重量比が、0.2:1~1:1、好ましくは0.2:1~0.5:1であり、アルコールとしてメタノールを使用する特許請求の範囲第2~4項のいずれかに記載の方法。

6. 冷却および用分離によって、すなわち、最初にアルコールを蒸発させ、次いで遠離グリセロール含有用を分離することによって、遠離したグリセロールを反応混合物から除去する特許請求の範囲2〜5項のいずれかに記載の方法。

7. 連続的に行う場合、少なくとも1回の反応混合物の側流を反応器に通して、存在する遊離アルコールを少なくとも部分的に蒸発させた後、残物を50℃以下、特に30～40℃の温度に冷却し、次いで重いグリセロール相を相分離によって分離して回路から除去し、一方、軽いエステル相の一部を再蒸留流としてエステル交換工程に戻し、蒸発させたアルコールおよび新しい反応物質を同工程へ同時に導入する特許請求の範囲第2～6項のいずれかに記載の方法。

8. エステル交換を、反応器のカスケード内で、数工程で行う特許請求の範囲第2～7項のいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、塩基性触媒の存在下、脂肪酸グリセリドを低級1価アルコールによって触媒エステル交換することによる、脂肪酸または脂肪酸混合物と低級1価アルコールとのエステルの改良された製法に関する。適当な低級1価アルコールは、

主にトリグリセリド中に存在する遊離脂肪酸の量に応じて選択する。

天然油脂は、通常相当量の遊離脂肪酸を含有しており、その遊離脂肪酸含量は物質の起源および來源によって広範囲であるが、通常3重量%以上である。

約100バール加圧下240℃の温度で、7～8倍モル過剰のメタノールを用いて、アルカリ触媒または亜鉛触媒の存在下、比較的遊離脂肪酸含量の高い油脂をエステル交換して対応する脂肪酸メチルエステルを形成し得ることが知られている(ウルマン(Ullmann)、エンツィクローペディ・テヒニシェン・ヘミー(Enzyklopaedie der technischen Chemie)、第4版、第11巻(1976)、432頁)。

アルカリ性触媒の存在下、常圧、25～100℃で油脂を一定過剰の1価アルコールと反応させ、対応する脂肪酸アルキルエステルおよび遊離グリセロールを生成し得ることも知られている。該方法は、米国特許第2,360,844号に石鹸の製

とりわけ用いられる。特に、アルコールであり、特にメタノールが特に重要である。本発明という脂肪酸グリセリドは、相当するトリグリセリドまたは脂肪酸もしくは脂肪酸混合物とグリセロールとの部分エステルである。本発明の方法によって容易に脂肪酸メチルエステルに変換し得るトリグリセリド、とりわけ天然脂肪および/または油(油脂)が、この点で特に重要である。

[従来技術]

脂肪酸メチルエステルは、脂肪酸アルコールおよび他の油脂化学生成物(例えばエステルスルフェート、脂肪酸アルコールアミドおよび石鹸)を製造するための出発物質として工業的に非常に重要である。脂肪酸メチルエステルは、工業的規模で植物性および/または動物性油脂中に存在する脂肪酸トリグリセリド混合物の触媒エステル交換(アルコール分解)を行なうことによって主に製造される。

実際にこのエステル交換を行うために、種々の方法が試みられ、試験されている。反応条件は、

造の最初の工程として記載されている。この工程で使用する塩基性触媒は、NaOHまたはKOH(苛性ソーダまたは苛性カリ)のアルコール溶液、特にメタノール溶液もしくはナトリウムまたはカリウムメチラートの対応するアルコール溶液である。すなわち、この場合、塩基性触媒は反応混合物中に均一に溶解され、反応工程において消費され、対応する脂肪酸ナトリウムまたはカリウム石鹸を生成する。

しかし、脂肪酸グリセリドを対応する脂肪酸アルキルエステルにするこの無加圧アルカリ触媒エステル交換には、実質的または本質的に無水で、遊離脂肪酸含量が0.5重量%(酸価約1に相当)以下の油脂を出発物質として使用することが必要である。工業用油脂は通常比較的大量の水および脂肪酸を含有しているので、無加圧エステル交換には、乾燥し、酸価を低下する前処理(例えば存在する遊離脂肪酸を対応するアルキルエステルまたはグリセロールエステルに変換することによって、出発物質の酸価を所望の程度まで低下させる)

を行うことが前提条件となる。

酸含有脂肪酸グリセリドの予備エステル化は、種々の方法で行い得る。例えば、アルカリ性触媒の存在下、240℃を越える温度で20バールの加圧下に行ない得る(ウルマン、エンツィクロペディー・デア・テヒニク・ヘミー、第4版、第11巻、1976、432頁)。しかし、メタノールを使用するこの予備エステル化方法も、高価な反応器の使用を前提条件とする。低級1価アルコール(特にメタノール)を加え、均質相中で触媒(例えばp-トルエンスルホン酸)を使用して油中の遊離脂肪酸をエステル化し得ることも知られている。しかし、この場合、後に触媒の分離を行わなければならない、予備エステル化した油をメタノールで洗浄して水を除去する必要がある。この問題は、例えば西独公開特許第3319590号によって解決される。油脂を、エステル交換触媒としての酸の存在下に低級1価アルコールで処理することによって油脂中の遊離脂肪酸含量を低下させる改良された方法が、本特許出願人による

基性触媒エステル交換を改良した。このようにして、エステル交換工程が、とりわけ反応混合物からの触媒の分離に関して、非常に簡単になることは明らかである。

本発明によって提供される溶液は、不均一固形触媒としての固形炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)および/または炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3)が、自体既知の穏やかな条件(特に低温および低圧)下に、所望の脂肪酸グリセリドのアルコール分解を効果的に触媒し得るという驚くべき観察に基づく。

すなわち、第一の態様では、本発明は、脱酸した無水脂肪酸グリセリドを、低級1価アルコールによって脂肪酸アルキルエステルおよびグリセロールとするエステル交換において使用する固形炭酸ナトリウムおよび/または炭酸水素ナトリウムから成る不均一固形触媒に関する。

他の態様において、本発明は、実質的に酸も水も含まないグリセリド出発物質を1価アルコールと反応させ、好ましくは次いで、遊離したグリセロールを分離することを含んで成る、低級1価ア

ルの西独特許出願第3501701号に記載されている。この方法は、触媒として酸型の固形陽イオン交換樹脂を使用することで特徴づけられる。すなわち、この方法において、触媒は、反応混合物から困難なく分離し得る不均一固形相として存在する。

〔発明の構成〕

本発明の開示は、塩基性触媒の存在下、穏やかな反応条件(特に大気圧、低温)で、メタノール投入量を低くしても、脂肪酸グリセリドを低級1価アルコール(特にメタノール)と容易に反応させて、対応するアルキルエステルおよび遊離グリセロールを生成することができ、さらに必要条件を満たす十分な実用的な可能性がある(すなわち、遊離脂肪酸および水分含量の低い出発物質を入手し得る)という、初めに要約を記載したような前提に基づく。本発明者らは、反応を、出発物質または反応混合物に実質的に不溶の固体で触媒し得る(すなわち不均一に触媒し得る)ように、1価アルコール(特にメタノール)による脂肪酸グリセリドの塩

アルコールによる脂肪酸グリセリドの触媒エステル交換方法に関する。この新規方法は、不均一固形触媒として固形炭酸ナトリウムおよび/または固形炭酸水素ナトリウムを使用することで特徴づけられる。好ましい態様では、本発明の方法を、費用およびエネルギーを節約する条件下に行なう。すなわち、脂肪酸グリセリド出発物質の反応を、常圧または常圧に近い圧力下、適度の高温、とりわけ100℃を越えない温度で行なう。さらに、1価アルコールの過剰分を少量に保ち、反応混合物を物理的に分離によって分離し、好ましくは避けられない場合にしか分離を行なわないという好ましい手段はすべて、とりわけ費用を節約するという目的の達成に寄与する。

エステル交換工程を行なう温度は、用いるアルコールの沸点付近の温度であることが好ましい。常圧下またはわずかに加圧してエステル交換を行なうので、グリセリドを例えばメタノールでエステル交換する際の反応温度は、通常約60～75℃、好ましくは約65～70℃である。

適当な脂肪酸グリセリドは、とりわけ、用いられる前処理(脱酸)した植物油および／または動物性油脂である。これらを、好ましくは炭素原子を1〜4個有する低級アルカノールによるエステル交換に付す。低級アルカノールとしてメタノールを使用することが好ましい。グリセリド出発物質の酸価は、約1を越えない、好ましくは約0.7を越えない、より好ましくは0.5またはそれ以下の水準である。グリセリド出発物質の水分含量はできるだけ低い方が良く、とりわけ約0.8重量%を越えない量が良く、実質的に無水状態であることが好ましい。脱酸した無水グリセリド出発物質は、前記予備工程の反応生成物、特に出発物質の予備エステル化の生成物として容易に得ることができる。

本発明によると、グリセリドのエステル交換に使用する1価アルコールの過剰分を可能な限り少量にする。好ましい態様では、反応混合物中のアルカノール(好ましくはメタノール):脂肪酸グリセリドの重量比は、0.2〜1:1、より好ましく

が有利である。これによって、脂肪酸/アルコール/油相への遊離グリセロールの溶解度が低下し、同時にグリセロール相の密度が高まるので、生成したグリセロールを用分離によって簡単に除去し得る。このようにして反応混合物から除去したアルコールを、反応器に再蒸留させることが好ましい。この方法を行なう場合、反応混合物からグリセロールが部分的に除去され、特に連続的に反応器から側流を分取する場合、側流からメタノールを除去し、次いで遊離グリセロールを分離するので、反応器に戻したメチルエステル/油相は均質な液相である(すなわち、再蒸留液相内で、メタノール相も、遊離グリセロール相も生じない)。

従って、本発明の特に好ましい態様は、本発明の方法を連続的に行なう場合、少なくとも一種の反応混合物の側流を最初に蒸発器に通して、存在する遊離アルコールを少なくとも部分的に蒸発させることで特徴づけられる。次いで、液相を50℃以下、特に30〜40℃の温度に冷却した後、重いグリセロール相を用分離によって分離して回

はり2〜0.1である。

不均一固相中に存在する炭酸ナトリウムおよび／または炭酸水素ナトリウムの実質の過剰に、いずれの既知の方法を改良して使用してもよい。不均一触媒エステル交換反応は、バッチ式に行なっても連続的に行なってもよい。触媒を、比較的細かい、または比較的粗い粉末として、片もしくは錠剤または担体に含ませた形で使用し得る。触媒物質を固定床の形に調製し得るが、移動床の形で(例えば攪拌機付き容器内で移動床として、またはバルセータ内で流動床として)使用することなども可能である。不均一触媒エステル交換を、アルコールを緩やかに蒸発させながら常圧下で行なうことが特に適当である。

遊離したグリセロールを、好ましくは相分離によって反応混合物から除去する。この目的のために、反応混合物または反応混合物から分取した側流を冷却することが有利であり得る。これと関連して、冷却前に反応混合物または反応混合物の側流から1価アルコールをいくぶん蒸発させること

路から除去するが、軽いエステル相の一部を再蒸留としてエステル交換工程に戻し、同工程への蒸発させたアルコールおよび新しい反応物質を同時に導入する。再蒸留からのグリセロール相の分離を、分離器(例えば凝集分離器)を使用することによって容易にすることができる。グリセロール相と共に、存在するかまたは生じた水および石鹼を反応器から除去する。

本発明の方法の好ましい一態様において、エステル交換を、反応器のカスケード内で数工程で行なう。

本発明の方法は、特に未精製の天然油脂、例えばヤシ油、パーム核油、大豆油、獸脂などを処理する重要な加工工程として特に適当である。このような出発物質を精製して本来存在するスラッジおよびスライムを除去する必要がない。前記のように、天然出発物質は最初に予備エステル化する。本出願人による先の西独特許出願P3501761.9号による、固形カチオン交換樹脂を用いて行なう方法が、この目的に特に適当である。予備

エステル化からの過剰のメタノールに加えて、この予備工程において得られる物質(好ましくは酸価が0.7を超えない)は水も含有するが、混合物の形で水を完全にまたは部分的に除去し得る。予備エステル化工程で生じた反応水をこのように除去することによって、本発明の方法において、出発物質を直接にエステル化し得る。存在するスラッジおよびスライムを予め分離する必要はない。これらは、本発明に従って生成した脂肪酸メチルエステルの蒸留による必要な処理中に、自動的に除去される。

[実施例]

実施例1

攪拌機付き反応器(攪拌速度 $n = 350 \text{ rpm}$)内で、予備エステル化ヤシ油(処理物質の酸価0.57)1000gおよびメタノール500gを、 Na_2CO_3 粉末10gの存在下に、凝集物を穏やかに還流しながら常圧で1時間反応させた(反応温度 69°C)。グリセロール相を冷却し、沈降させた後、脂肪酸メチルエステル相:グリセロール相の量比は3.1

ノールも、反応器に再循環させた。反応器内で、常圧下、メタノールの穏やかな沸騰を伴って反応が起こった。

第1の分離器内で再循環流から除去した相対的に重いグリセロール/メチルエステル相を、分離器内でグリセロール相および脂肪酸メチルエステル相に分離した。一定の条件下、グリセロール分離後のメチルエステル相の結合グリセロール含量は、約0.5重量%であった。触媒を変えることなく、この値は数日間再現性があった。

1であった。脂肪酸メチルエステル相中の結合グリセロール含量は、1.3重量%から0.2重量%に低下した。

実施例2

攪拌器付き2.5ℓ反応器(攪拌速度300rpm)内で、予備エステル化無水ヤシ油2kgおよびメタノール1kgを、穏やかに沸騰させながら2時間断続的に反応させた。触媒として乾燥ソーグチップ(平均粒子径1~5mm)400gを、反応混合物中に混ぜ入れた。次いで、予備エステル化ヤシ油(酸価0.43; 結合グリセロール1.3重量%)0.5ℓ/hおよびメタノール0.24ℓ/hを、連続的に反応器に入れた。再循環流5.6ℓ/hを反応器から流出させ、蒸発器内でメタノールをほとんど除いた。 35°C に冷却後、分離器内で調節バルブを通して、この再循環流から相対的に重いグリセロール/メチルエステル相を除去し、反応器内の液量を一定に保った。残りの相(グリセロール含量の低い脂肪酸メチルエステル相)を、再循環流の形で反応器に戻した。蒸発器内で分離したメタ

wt %

wt %

69.00 THP
 $\frac{5.7}{10.7} = 53.27\%$
 $\frac{0.5}{1.5} = 33.33\%$
 $\frac{0.5}{1.5} = 33.33\%$

特許出願人 ヘンケル・コマンディットゲゼル

シャフト・アウフ・アクチエン

代理人 井理士 齊山 保 ほか2名